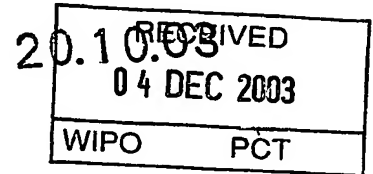


Rec'd PCT/F

07 MAR 2005

PCT/JP03/13361

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-308352  
[ST. 10/C]: [JP2002-308352]

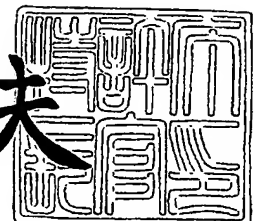
出 願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001642

【提出日】 平成14年10月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/00

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 中山 康

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 坂東 秀樹

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 園部 善穂

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 藤田 照典

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

    【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005278

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 マグネシウムを含む形状制御活性化剤及びオレフィン重合への応用

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

マグネシウム原子、アルミニウム原子および炭素数 1～20 のアルコキシ基を共に含有し、炭化水素溶媒に不溶であり、平均粒径が 1～80  $\mu\text{m}$  の形状制御活性化剤。

## 【請求項 2】

マグネシウム原子とアルミニウム原子のモル比 ( $\text{Mg}/\text{Al}$ ) が 1.0～30.0 の範囲内にあり、アルコキシ基とアルミニウム原子のモル比 (アルコキシ基/ $\text{Al}$ ) が 3.5 以下である請求項 1 記載の形状制御活性化剤。

## 【請求項 3】

ハロゲン化マグネシウムと炭素数 1～20 のアルコールを接触させ、次に一般式 (I)



(式中、式中、R は炭素数 1～20 の炭化水素基、X はハロゲン原子または水素原子、n は 1～3 の実数を示し、R が複数ある場合は各々の R は同じでも異なっているとしてもよく、X が複数ある場合は、各々の X は同じでも異なっているとしてもよい。) で表される有機アルミニウム化合物と接触させることにより得られることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の形状制御活性化剤。

## 【請求項 4】

ハロゲン化マグネシウムを炭素数 1～20 のアルコールと接触させ液状化し、次にこれと請求項 3 記載の一般式 (I) で表される有機アルミニウムと接触させることにより得られることを特徴とする請求項 1～3 に記載の形状制御活性化剤。

## 【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の形状制御活性化剤を含むオレフィン重合用触媒。

## 【請求項 6】

- (A) 請求項 1～4 のいずれかに記載の形状制御活性化剤と、  
 (B) 周期律表第 3～11 族遷移金属化合物、および必要に応じて  
 (C) 特定の有機金属化合物

からなる請求項 5 記載のオレフィン重合用触媒。

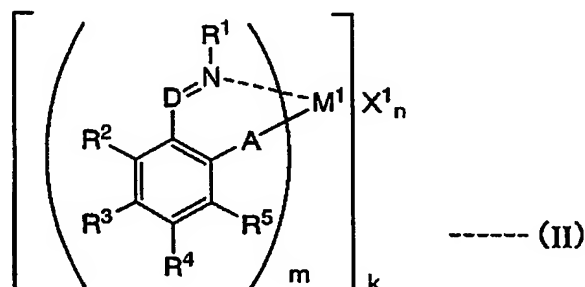
【請求項 7】

前記第 3～11 族遷移金属化合物 (B) が、請求項 1～4 のいずれかに記載の形状制御活性化剤 (A) に担持されていることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 8】

前記第 3～第 11 族遷移金属化合物 (B) が、下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物、下記一般式 (III) で表される遷移金属化合物および下記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合用触媒。

【化 1】



(式 (II) 中、M¹は周期表第 3～11 族から選ばれる遷移金属原子を示し、

k は 1～6 の整数を示し、

m は、1～6 の整数を示し、

A は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または置換基-R⁶を有する窒素原子を示し、

D は、窒素原子、リン原子、または置換基-R⁷を有する炭素原子を示し、

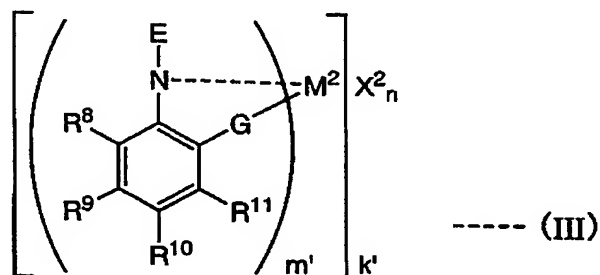
R¹～R⁷は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有

基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、 $m$ が2以上の場合には、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、またいずれか一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^7$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^7$ のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成してもよく、また $R^1 \sim R^7$ に含まれるヘテロ原子は $M^1$ に配位または結合していてもよく、

$n$ は、 $M^1$ の価数を満たす数であり、

$X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合には、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。) )

## 【化2】



(式 (III) 中、 $M^2$ は周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示し、

$k'$ は1～6の整数を示し、

$m'$ は、1～6の整数を示し、

$G$ は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または置換基 $-R^{12}$ を有する窒素原子を示し、

$E$ は、それぞれが $N$ の結合する $-R^{13}$ および $-R^{14}$ 、または $=C(R^{15})R^{16}$ を示し

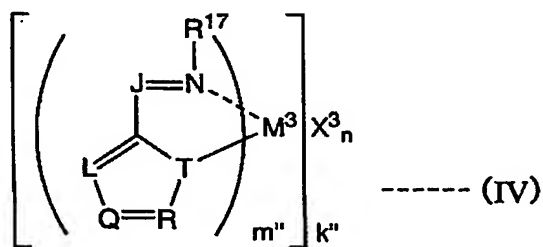
$R^8 \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有

基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく（但し、 $R^8$ と $R^{13}$ または $R^8$ と $R^{14}$ が連結して芳香環を形成するものは除く）、また、 $m'$ が2以上のときは、いずれか一つの配位子に含まれる $R^8 \sim R^{16}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^8 \sim R^{16}$ のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成してもよく、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士、 $R^{10}$ 同士、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士、 $R^{13}$ 同士、 $R^{14}$ 同士、 $R^{15}$ 同士、 $R^{16}$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、また $R^8 \sim R^{16}$ に含まれるヘテロ原子は $M^2$ に配位または結合していてもよく、

$n$ は、 $M^2$ の価数を満たす数であり、

$X^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合には、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

### 【化3】



（式（IV）中、 $M^3$ は周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示し、

$k''$ は1～6の整数を示し、

$m''$ は、1～6の整数を示し、

Jは、窒素原子、リン原子、または置換基- $R^{18}$ を有する炭素原子を示し、

Tは、窒素原子またはリン原子を示し、

Lは、窒素原子、リン原子、または置換基- $R^{19}$ を有する炭素原子を示し、

Qは、窒素原子、リン原子、または置換基- $R^{20}$ を有する炭素原子を示し、

Rは、窒素原子、リン原子、または置換基- $R^{21}$ を有する炭素原子を示し、

R<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、m'が2以上の場合には、いずれか一つの配位子に含まれるR<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成してもよく、R<sup>17</sup>同士、R<sup>18</sup>同士、R<sup>19</sup>同士、R<sup>20</sup>同士、R<sup>21</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、またR<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>に含まれるヘテロ原子はM<sup>3</sup>に配位または結合していてもよく、

nは、M<sup>3</sup>の価数を満たす数であり、

X<sup>3</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。) )

#### 【請求項9】

請求項5～8に記載のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

#### 【請求項10】

請求項5～9に記載のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを単独重合または共重合することによって得られ、嵩密度が0.20 (g/ml) 以上であるポリオレフィン。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、従来オレフィン重合用触媒成分

として用いられてきた有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物を含まないオレフィン重合用触媒、該オレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法、この製造方法によって得られる粉体性状に優れたポリオレフィンに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

共役 $\pi$ 電子を有する基、特にシクロペンタジエンおよびその誘導体を配位子として有するメタロセン化合物を触媒とし、有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせてオレフィンを重合する方法が知られている。例えば、特開昭58-19309にはビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドとメチルアルミノキサンを触媒とするオレフィンの重合方法が開示されている。また、最近是有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせなくてもオレフィン重合が進行する系も公開されている。例えば、特開平4-211405には、塩化マグネシウムと活性水素を含まない電子供与体とを活性水素含有電子供与体と接触させて得られる固体担体を、ジルコニウムメタロセン化合物と組み合わせてオレフィン重合する方法が開示されている。また、特開平7-330821には、ハロゲン化マグネシウム等のマグネシウム化合物を有機アルミニウム化合物との反応によって得られる固体成分がチタニウムメタロセン化合物と組み合わせてオレフィン重合する方法が公開されている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら特開昭58-19309を始めとする公知の大部分の方法では、メタロセン化合物は高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなければ高いオレフィン重合活性を示すことができないという問題があった。また、高価な有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物と組み合わせて高いオレフィン重合活性を発現させた場合でもその活性は短時間しか持続しない場合が多かった。また、重合後の生成ポリマーの嵩密度が小さく、ハンドリングが困難であり、気相または液相重合法に適用した場合、重合容器壁へのポリマーの付着が起り、伝熱不良により除熱が困難になったり、ポリマ



一の固まりが生成するなど、これらを工業的規模でポリオレフィン製造用のための触媒として用いるためにはプロセス上解決すべき多くの問題点を内包していた。

一方で、最近相次いで公開されている、有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物を併用せずにオレフィン重合を進める方法についても経済性や大規模実施の視点から眺めると未だ多くの改良の余地が残されている。例えば、前記の特開平4-211405では、担体としての塩化マグネシウムの粒径を制御するために高価且つ空气中で不安定なジブチルマグネシウムを原料として用いて調製する必要があるし、また前記の特開平7-330821においても担体は高価かつ不安定なジエトキシマグネシウムが用いられている。また、これらの有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物を併用しない公知技術においては一般的に未だ重合活性や生成ポリマーの粉体性状や分子量分布等の分子量特性が十分満足すべき領域に達しているとは言い難い。

#### 【0004】

本発明は、上記のような技術的背景に鑑みてなされたものであって、高価な有機アルミニウムオキシ化合物や有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなくても高いオレフィン重合活性を示し、かつ長時間の重合においても高い活性を持続することが可能な重合触媒およびこのような触媒を用いる粉体性状に優れたオレフィン重合体の製造方法を提供することを主な目的としている。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、i)マグネシウムを含む形状制御活性化剤、ii)この形状制御活性化剤を含むオレフィン重合用触媒、iii)このオレフィン重合用触媒を用いるオレフィンの重合方法、及びiv)この重合方法によって得られるポリオレフィンに関する。以下、各項目毎に課題を解決するための手段について詳細に述べる。

#### 【0006】

##### マグネシウムを含む形状制御活性化剤

本発明のマグネシウムを含む形状制御活性化剤（以下、単に「形状制御活性化剤」または「活性化剤」と略称する場合がある）は、マグネシウム原子、アルミニ

ウム原子および炭素数1～20のアルコキシ基を共に含有し、炭化水素溶媒に不溶であり、平均粒径が1～80  $\mu\text{m}$ である。形状制御活性化剤中のマグネシウム原子とアルミニウム原子のモル比(Mg/A1)は1.0～30.0の範囲内にあり、アルコキシ基とアルミニウム原子のモル比(アルコキシ基/A1)が3.5以下であるという特徴をもつ。なお、炭化水素溶媒に不溶であるとは、ヘキサン、デカンおよびトルエンから選ばれる少なくとも1種の溶媒に、常圧下、0℃～その溶媒の固有の沸点までの温度範囲で1分～1時間攪拌してもマグネシウム原子の溶解分が0.5重量%以下であり、かつ、ヘキサン、デカンおよびトルエンから選ばれる少なくとも1種の溶媒に、常圧下、室温で1分～1時間攪拌しても、アルミニウム原子およびアルコキシ基の溶解分が各1重量%以下であることを言う。

#### 【0007】

本発明の形状制御活性化剤中に占めるマグネシウム原子、アルミニウム原子および炭素数1～20のアルコキシ基の合計量は通常10～90重量%の範囲にあり、後述する活性化剤を含む重合用触媒のオレフィン重合活性や、重合の結果得られるポリオレフィンの粉体性状の観点から、好ましくは20～80重量%の範囲、特に好ましくは30～70重量%の範囲にある。活性化剤中に占めるマグネシウム原子、アルミニウム原子および炭素数1～20のアルコキシ基以外の成分は、ハロゲン原子が最も大きなウェイトを占める。ハロゲン原子が塩素原子の場合、活性化剤中の塩素原子量は、少ない場合で約20重量%、多い場合では約70重量%に達する。また、その他に炭素数1～20のアルコキシ基に対応するアルコールや活性化剤調製時に使用される残留有機溶媒等が活性化剤中に含まれる場合もある。

#### 【0008】

本発明の形状制御活性化剤中の炭素数1～20のアルコキシ基は、後述する形状制御活性化剤調製時に原料成分として使用される炭素数1～20のアルコールに起因する基である。炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、i-アミロキシ基、n-ヘキソキシ基、n-ヘプトキシ

基、2-エチルヘキソキシ基、n-オクトキシ基、ドデコキシ基、オクタデシロキシ基、オレイロキシ基、ベンジロキシ基、フェニルエトキシ基、クミロキシ基、i-プロピルベンジロキシ基等、トリクロロメトキシ基、トリクロロエトキシ基、トリクロロヘキソキシ基などのハロゲン含有アルコキシ基、フェノキシ基、クレゾキシ基、エチルフェノキシ基、ノニルフェノキシ基、クミルフェノキシ基、ナフトキシ基等の低級アルキル基含有フェノキシ基等を例示することができるが、これらの中では、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、i-アミロキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、2-エチルヘキソキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基が好ましい。

#### 【0009】

形状制御活性化剤中のマグネシウム原子とアルミニウム原子のモル比 ( $Mg/Al$ ) は通常、1.0～30.0、オレフィン重合活性や生成ポリオレフィンの粉体性状の点からは好ましくは1.0～20.0、特に好ましくは1.0～10.0の範囲内にある。アルコキシ基とアルミニウム原子のモル比 (アルコキシ基/ $Al$ ) は、通常3.5以下、好ましくは0.5～3.0である。

形状制御活性化剤の平均粒径が1～80  $\mu m$ 、好ましくは3～50  $\mu m$ であると、後述するオレフィン重合用触媒として用いた場合に重合活性が向上すると同時に、生成ポリオレフィンの嵩密度を高められる。本発明の形状制御活性化剤において、平均粒径と並んで重要となるパラメーターは、担体を構成するハロゲン化マグネシウムのX線回折分析で求めた微結晶サイズである。この微結晶サイズは、通常3～80 ( $\text{\AA}$ )、好ましくは12～75 ( $\text{\AA}$ )、特に好ましくは15～60 ( $\text{\AA}$ )にある。

#### 【0010】

本発明の形状制御活性化剤は、ハロゲン化マグネシウムと炭素数1～20のアルコールを接触（以下、この接触を「第1接触」と呼ぶ場合がある。）させ、次に前記一般式(I)で表される有機アルミニウム化合物と接触（以下、この接触を「第2接触」と呼ぶ場合がある。）させることにより得られるが、本発明の形状制御活性化剤の調製法はこの調製方法に何ら限定されるものではない。

#### 【0011】

ハロゲン化マグネシウムとしては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウムが好んで用いられる。このようなハロゲン化マグネシウムは市販品をそのまま使用しても良いし、別途アルキルマグネシウムから調製しても良いし、また後者の場合はハロゲン化マグネシウムを単離することなく用いることもできる。

炭素数 1 ～ 20 のアルコールとしては、前記の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基に対応したアルコールを例示でき、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-アミルアルコール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、n-オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエタノール、クミルアルコール、i-プロピルベンジルアルコール等、トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどのハロゲン含有アルコール、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトール等の低級アルキル基含有フェノール等を例示することができるが、これらの中ではメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、i-アミルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノールが好ましい。

#### 【0012】

ハロゲン化マグネシウムと炭素数 1 ～ 20 のアルコールを接触させる場合は、溶媒存在下で行ってもよい。溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンジクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを例示することができる。

#### 【0013】

接触は通常、加熱下で行なわれる。加熱する場合は、その温度は使用する溶媒の沸点までの温度を任意に選択することができる。接触時間は接触温度にもよるが、例えば溶媒としてn-デカンを使用し、加熱温度 130℃の条件化では約4時間の接触により、内容物の均一化現象を呈し、これが接触完了の目安となる。接

触する際には、通常攪拌等により接触を促す装置を利用して実施される。接触の開始時は通常不均一な系であるが、接触が進行するとともに内容物は徐々に均一化し、最終的には液状化する。本発明の形状制御活性化剤は液状化の程度によらず、オレフィン重合用触媒の成分として有用であるが完全液状化を経由した調製法の方が、オレフィン重合活性や生成ポリオレフィンの粉体性状の観点から好ましい。

このようにして調製されたハロゲン化マグネシウムと炭素数1～20のアルコールの接触化物（以下、「第1接触化物」と呼ぶ場合がある。）は、接触時に使用した溶媒類を除去して用いてもよいし、溶媒を留去することなく使用してもよい。通常は溶媒を留去することなく次段の工程に供される。

#### 【0014】

上記の方法で得られた第1接触化物は、次いで下記一般式（I）で表される有機アルミニウム化合物と接触（＝第2接触）される。



一般式（I）において、Rは炭素数1～20の炭化水素基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、を例示することができる。Xは塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子または水素原子を示す。nは1～3の実数を示し、好ましくは2または3である。Rが複数ある場合は各Rは同じでも異なってもよく、Xが複数ある場合は、各Xは同じでも異なってもよい。有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。このような要件を満たす有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチル

アルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどを例示できるが、これらの中では、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが好ましい。

#### 【0015】

この第2接触における接触方法は特に制限されないが、通常前記一般式（I）で表される有機アルミニウム化合物を、攪拌下で第1接触化物に添加する方法によって実施される。この際に第1接触化物は溶剤に希釈されていても良く、このような溶剤としては活性水素を保有しない炭化水素類であれば特に制限なく使用できるが、通常は第1接触時に使用した溶媒を留去することなく第2接触時の溶媒としてそのまま使用するのが効率的である。第1接触化物に添加する有機アルミニウム化合物は、溶媒に希釈して使用しても良いし、溶媒に希釈せず添加してもよいが、通常はn-デカン、n-ヘキサン等の脂肪族飽和炭化水素や、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒に希釈された形態で用いられる。

#### 【0016】

有機アルミニウム化合物を添加する際には、通常5分～5時間かけて第1接触化物に添加される。接触系内の徐熱能力が十分であれば短時間の添加で済ませることができ、一方能力が不十分な場合は長時間かけて添加するのがよい。有機アルミニウム化合物の添加は一括して添加してもよいし、何回かに分けて分割添加をしてもよい。分割添加を行なう場合は、各々の添加における有機アルミニウム化合物は同一でも異なってもよく、また各々の添加における第1接触化物の温度は同一でも異なってもよい。

#### 【0017】

第2接触時における、前記一般式(I)で表される有機アルミニウム化合物の使用量は、通常は第1接触化物中のマグネシウム原子の量に対して0.1~50倍モル、好ましくは0.5~20倍モル、特に好ましくは1.0~10倍モルのアルミニウム原子となるように有機アルミニウム化合物が使用される。

#### 【0018】

第2接触により形状制御活性化剤を調製する方法のうち、特に好ましい第2接触の形態を以下に述べる。

第1接触化物と前記一般式(I)で表される有機アルミニウム化合物の接触に際しては、例えばマグネシウム化合物の炭化水素希釈溶液と、炭化水素溶媒に希釈した有機アルミニウム化合物とを接触させる等の両液状物の反応による手段が好ましい。その際の有機アルミニウム化合物の使用量は、その種類、接触条件によって異なるが、マグネシウム化合物1モルに対し、通常1~10モルとするのが好ましい。固体生成物は、その形成条件によって形状や大きさなどが異なってくる。形状、粒径がそろった固体生成物を得るためには、急速な形成を避けるのが好ましく、例えばマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物を互いに液状状態で接触混合して相互反応によって固体生成物を形成させる場合には、それらの接触によって急速に固体が生じないような低い温度で両者を混合した後、昇温して徐々に固体生成物を形成させるのがよい。この方法によれば、固体生成物の粒径制御が容易で、粒度分布の狭い顆粒状または球状の固体生成物を得やすい。

#### 【0019】

上記の如くして得られる粒度分布良好な顆粒状または球状の活性化剤を用いてスラリー重合、気相重合によって得られる重合体は、顆粒状または球状で粒度分布、嵩密度も大きく流動性が良好である。

#### 【0020】

以上で述べた形状制御活性化剤は、後述するオレフィン重合用触媒の構成成分として有用のみならず、形状制御活性化剤に含まれるルイス酸機能を生かして多くの有機合成反応の触媒としての利用が可能である。

#### 【0021】

形状制御活性化剤を含むオレフィン重合用触媒

本発明のオレフィン重合用触媒は、前記の形状制御活性化剤を含むものである。

このような重合用触媒としては、

- (A) 前記の形状制御活性化剤と、
- (B) 第3～第11族遷移金属化合物、および必要に応じて
- (C) 特定の有機金属化合物

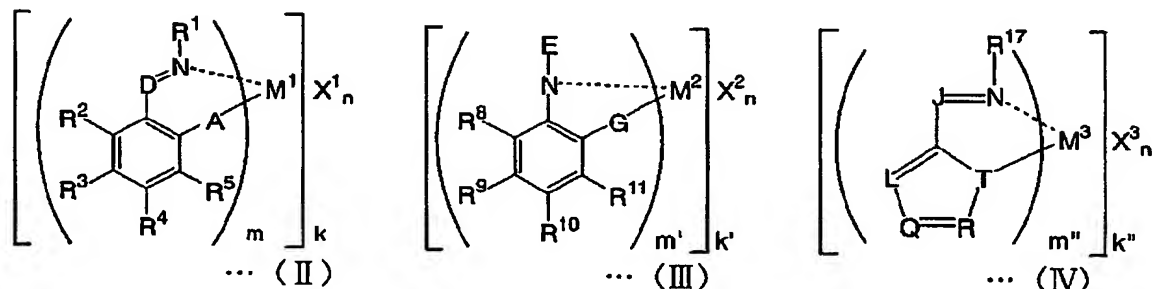
からなるオレフィン重合用触媒が挙げられる。

なお、前記の第3～11族遷移金属化合物 (B) が形状制御活性化剤 (A) に担持されていてもよい。

第3～第11族遷移金属化合物 (B) としては、下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物、下記一般式 (III) で表される遷移金属化合物および下記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物より選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0022】

【化4】



(なお、ここでN……M<sup>1</sup>、N……M<sup>2</sup>およびN……M<sup>3</sup>は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

【0023】

式 (II) 中のM<sup>1</sup>、式 (III) 中のM<sup>2</sup>および式 (IV) 中のM<sup>3</sup>は互いに同一でも異なってもよく、周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子 (第3族にはランタノイドも含まれる。) を示し、好ましくは第3～6族および第8～10族の遷移金属原子であり、より好ましくは第4族、第5族または第6族の遷移金属原子であり、特に好ましくは第4族または第5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオ



ブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルである。

#### 【0024】

式 (II) 中の  $m$ 、式 (III) 中の  $m'$  および式 (IV) 中の  $m''$  は互いに同一でも異なってもよく、1～6の整数であり、好ましくは1～4の整数であり、より好ましくは1～3の整数であり、特に好ましくは1～2の整数である。

式 (II) 中の  $k$ 、式 (III) 中の  $k'$  および式 (IV) 中の  $k''$  は互いに同一でも異なってもよく、1～6の整数であり、好ましくは1～4の整数であり、より好ましくは1～3の整数であり、特に好ましくは1～2の整数である。

式 (II) 中の  $A$  は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または置換基  $-R^6$  を有する窒素原子 ( $-N(R^6)-$ ) を示し、好ましくは酸素原子または窒素原子である。

式 (II) 中の  $D$  は窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^7$  を有する炭素原子 ( $-N(R^7)-$ ) を示し、好ましくは置換基  $-R^7$  を有する炭素原子である。

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

#### 【0025】

式 (III) 中の  $G$  は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、置換基  $-R^{12}$  を有する窒素原子 ( $-N(R^{12})-$ ) を示し、好ましくは酸素原子である。

式 (III) 中の  $E$  はいずれも  $N$  に結合する  $-R^{13}$  および  $-R^{14}$ 、または  $=C(R^{15})R^{16}$  を示す。

式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

#### 【0026】

式 (IV) 中の J は窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^{18}$  を有する炭素原子 ( $-C(R^{18})=$ ) を示し、好ましくは置換基  $-R^{18}$  を有する炭素原子である。

式 (IV) 中の T は窒素原子またはリン原子を示し、好ましくは窒素原子である。

式 (IV) 中の L は窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^{19}$  を有する炭素原子 ( $-C(R^{19})=$ ) を示し、好ましくは置換基  $-R^{19}$  を有する炭素原子である。

式 (IV) 中の Q は、窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^{20}$  を有する炭素原子 ( $-C(R^{20})=$ ) を示し、好ましくは置換基  $-R^{20}$  を有する炭素原子である。

式 (IV) 中の R は、窒素原子、リン原子、または置換基  $-R^{21}$  を有する炭素原子 ( $-C(R^{21})=$ ) を示し、好ましくは置換基  $-R^{21}$  を有する炭素原子である。

式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

#### 【0027】

式 (II) において  $m$  が 2 以上の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士、 $R^7$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。また、 $m$  が 2 以上の場合には  $R^1 \sim R^7$  で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。

式 (III) において  $m'$  が 2 以上の場合には  $R^8$  同士、 $R^9$  同士、 $R^{10}$  同士、 $R^{11}$  同士、 $R^{12}$  同士、 $R^{13}$  同士、 $R^{14}$  同士、 $R^{15}$  同士、 $R^{16}$  同士は、互いに同一で

も異なってもよい。また  $p$  が 2 以上の場合には、 $R^8 \sim R^{16}$  で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。

式 (IV) において  $m''$  が 2 以上の場合には  $R^{17}$  同士、 $R^{18}$  同士、 $R^{19}$  同士、 $R^{20}$  同士、 $R^{21}$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。また  $r$  が 2 以上の場合には  $R^{17} \sim R^{21}$  で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。

#### 【0028】

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  が示すハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  が示す炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、ネオペンチル、 $n$ -ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が 2 ～ 30、好ましくは 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が 2 ～ 30、好ましくは 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ～ 30、好ましくは 3 ～ 20 の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数 5 ～ 30 の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が 6 ～ 30、好ましくは 6 ～ 20 のアリール基；メチルフェニル、イソプロピルフェニル、 $t$ -ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジイソプロピルフェニル、ジ- $t$ -ブチルフェニル、トリメチルフェニル、トリイソプロピルフェニル、トリ- $t$ -ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

#### 【0029】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、例えば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えばベ

ンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

さらにまた上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチオシアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基などで置換されていてもよい。

#### 【0030】

このように炭化水素基は、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基などで置換されていてもよいが、この場合、酸素含有基などの置換基は、その基を特徴づける原子団が、式 (II) の N または D 中の炭素原子、式 (III) の E 中の炭素原子、式 (IV) の J、L、Q、T または R 中の炭素原子に直接結合しないことが望ましい。

#### 【0031】

これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20 のアルキル基また

はアルコキシ基、炭素原子数 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が 1～5 個置換した置換アリール基などが好ましい。

#### 【0032】

R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成することもでき、R<sup>8</sup>～R<sup>16</sup>は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成することもでき、R<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成することもできる。このような環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および上記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基などが挙げられる。

#### 【0033】

式 (II) 中の R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>、式 (III) 中の R<sup>8</sup>～R<sup>16</sup>、式 (IV) 中の R<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>が示す酸素含有基は、基中に酸素原子を 1～5 個含有する基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子、ハロゲン原子またはケイ素原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基も酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、例えばアルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、アルコキシ基、アリーロキシ基、アセトキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基などが好ましい。なお酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が 1～30、好ましくは 1～20 の範囲にあることが望ましい。

#### 【0034】

式 (II) 中の R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>、式 (III) 中の R<sup>8</sup>～R<sup>16</sup>、式 (IV) 中の R<sup>17</sup>～R<sup>21</sup>が示す窒素含有基は、基中に窒素原子を 1～5 個含有する基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、例えばアミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、ア

ミノ基がアンモニウム塩となったものなどが挙げられ、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、シアノ基が好ましい。なお、窒素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

#### 【0035】

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  が示すホウ素含有基は、基中に1～5個のホウ素原子を含む基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、例えばボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基が挙げられ、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の炭化水素基が1～2個置換したボリル基または1～3個置換したボレート基が好ましい。炭化水素基が2個以上置換している場合には、各炭化水素は同一でも異なってもよい。

#### 【0036】

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  が示すイオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、例えばメルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチオシアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、スルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられ、スルフォネート基、スルフィネート基、アルキルチオ基、アリアルチオ基が好ましい。なおイオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

#### 【0037】

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  が示すリン含有基は、基中に1～5のリン原子を含有する基であり、下記ヘテロ環化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、例えばホスフィノ基、ホスホリル基、ホスホチオイル基、ホスホノ基などが挙げられる。

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  が示すヘテロ環式化合物残基は、基の中にヘテロ原子を 1 ～ 5 個含む環状の基であり、ヘテロ原子としては O、N、S、P、B などが挙げられる。環としては例えば 4 ～ 7 員環の単環および多環、好ましくは 5 ～ 6 員環の単環および多環が挙げられる。具体的には、例えばピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物の残基；フラン、ピランなどの含酸素化合物の残基；チオフェンなどの含イオウ化合物の残基など、およびこれらの残基に、炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 のアルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

#### 【0038】

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  が示すケイ素含有基は、基中に 1 ～ 5 のケイ素原子を含有する基であり、例えば炭化水素置換シリル基などのシリル基、炭化水素置換シロキシ基などのシロキシ基が挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 の範囲にあることが望ましい。

#### 【0039】

式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  が示すゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、上記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

次に上記で説明した式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ 、式 (III) 中の  $R^8 \sim R^{16}$ 、式 (IV) 中の  $R^{17} \sim R^{21}$  の例について、より具体的に説明する。

酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル、アセチル、ベンゾイル、*p*-クロロベンゾイル、*p*-メトキシベンゾイルなどが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

#### 【0040】

窒素含有基のうち、アミノ基としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが好ましく例示される。

イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオなどが、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどが、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

#### 【0041】

スルフォネート基としては、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンス



ルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどが、スルフィネート基としてはメチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどが挙げられる。

リン含有基のうち、ホスフィノ基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられ、ホスホリル基としては、メチルホスホリル、イソプロピルホスホリル、フェニルホスホリルなどが挙げられ、ホスホチオイル基としては、メチルホスホチオイル、イソプロピルホスホチオイル、フェニルホスホチオイルなどが挙げられ、ホスホノ基としては、リン酸ジメチル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ジフェニルなどのリン酸エステル基、リン酸基などが挙げられる。

#### 【0042】

式 (II) 中の  $n$  は、 $M^1$  の価数を満たす数であり、具体的には 0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 4、より好ましくは 0 ~ 3 の整数である。

式 (III) 中の  $q$  は、 $M^2$  の価数を満たす数であり、具体的には 0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 4、より好ましくは 0 ~ 3 の整数である。

式 (IV) 中の  $r$  は、 $M^3$  の価数を満たす数であり、具体的には 0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 4、より好ましくは 0 ~ 3 の整数である。

なお、式 (II) 中の  $X^1$  が酸素原子以外の原子または基である場合には、 $n$  は、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

式 (III) 中の  $X^2$  が酸素原子以外の原子または基である場合には、 $q$  は、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

式 (IV) 中の  $X^3$  が酸素原子以外の原子または基である場合には、 $r$  は、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

#### 【0043】

式 (II) において、 $X^1$  は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、アルミニウム含有基、ゲルマ

ニウム含有基またはスズ含有基より任意に選ばれる原子または基を示し、

式 (III) において、 $X^2$ は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、アルミニウム含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基より任意に選ばれる原子または基を示し、

式 (IV) において、 $X^3$ は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、アルミニウム含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基より任意に選ばれる原子または基を示す。

#### 【0044】

なお式 (II) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^1$ で示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよく、式 (III) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^2$ で示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよく、式 (IV) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^3$ で示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよい。

また式 (II) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^1$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよく、式 (III) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^2$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよく、式 (IV) において  $n$  が 2 以上の場合には、 $X^3$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよい。

#### 【0045】

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$ が示すハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$ が示す炭化水素基としては、上記式 (II) 中の  $R^1 \sim R^7$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ～ 30 のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニル

エチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニリル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリアル基などが挙げられる。また、この炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数 1～20 の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

これらのうち、炭素原子数が 1～20 のものが好ましい。

#### 【0046】

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示す酸素含有基としては、上記  $R^1 \sim R^{21}$  で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリアルアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示す窒素含有基として具体的には、上記  $R^1 \sim R^{21}$  で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリアルアミノ基またはアルキルアリアルアミノ基などが挙げられる。

#### 【0047】

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$  ( $R$  は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、ハロゲン原子などを示す) が挙げられる。

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すイオウ含有基としては、上記  $R^1 \sim R^{21}$  で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベン

ゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。

#### 【0048】

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すリン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$  などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$  などの塩素含有基、 $IO_4$  などのヨウ素含有基が挙げられる。

#### 【0049】

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すヘテロ環式化合物残基としては、上記  $R^1 \sim R^{21}$  で例示したものと同様のものが挙げられる。

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すケイ素含有基として具体的には、上記  $R^1 \sim R^{21}$  で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

#### 【0050】

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すアルミニウム含

有基として具体的には、 $AlR_4$  (Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す) が挙げられる。

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すゲルマニウム含有基として具体的には、上記  $R^1 \sim R^{21}$  で例示したものと同様のものが挙げられる。

式 (II) 中の  $X^1$ 、式 (III) 中の  $X^2$ 、式 (IV) 中の  $X^3$  が示すスズ含有基として具体的には、上記  $R^1 \sim R^{21}$  で例示したものと同様のものが挙げられる。

#### 【0051】

以下に、上記一般式 (II)、(III) または (IV) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。なお、下記具体例においてMは遷移金属原子であり、例えばSc (III)、Ti (III)、Ti (IV)、Zr (III)、Zr (IV)、Hf (IV)、V (III)、V (IV)、V (V)、Nb (V)、Ta (V)、Fe (II)、Fe (III)、Co (II)、Co (III)、Rh (II)、Rh (III)、Rh (IV)、Cr (III)、Ni (II)、Pd (II) を示す。これらのなかでは、Ti (IV)、Zr (IV)、Hf (IV)、V (III)、V (IV)、V (V)、Nb (V)、Ta (V) が好ましく、特にTi (IV)、Zr (IV)、Hf (IV) が好ましい。また下記具体例においてXは、例えばCl、Brなどのハロゲン、または酸素原子、またはメチルなどのアルキル基を示す。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なっているともよい。

#### 【0052】

nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になり、例えば金属がV (III) の場合は $n=1$ であり、Ti (IV)、Zr (IV)、V (IV) の場合は $n=2$ であり、V (V) の場合は $n=3$ であり、例えば、1種のモノアニオン種が金属に結合し、かつ1つの酸素原子が二重結合を介して金属に結合している場合、3価金属では $n=0$ 、4価金属では $n=1$ 、5価金属では $n=2$ になり、例えば金属がV (III) の場合は $n=0$ であり、Ti (IV) またはZr (IV) またはV (IV) の場合は $n=1$ であり、V (V) の場合は $n=2$ であり、例えば、2種のモノアニオン種が金属に結

合し、かつ1つの酸素原子が二重結合を介して金属に結合している場合、4価金属では $n=0$ 、5価金属では $n=1$ になり、例えば金属がTi (IV) またはZr (IV) またはV (IV) の場合は $n=0$ であり、V (V) の場合は $n=1$ であり、例えば1種のモノアニオン種が金属に結合し、かつ1つの酸素原子が単結合を介して金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になり、例えば金属がV (III) の場合は $n=1$ であり、Ti (IV) またはZr (IV) またはV (IV) の場合は $n=2$ であり、V (V) の場合は $n=3$ である。

#### 【0053】

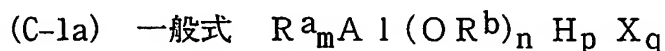
上記一般式 (II)、(III) または (IV) で表される遷移金属化合物の具体例としては、本出願人によるEP1238989号公開公報、9頁～85頁に開示された化合物を例示できる。

#### 【0054】

本発明では、周期律表第3～11族遷移金属化合物 (B) が形状制御活性化剤 (A) に担持されていてもよい。遷移金属化合物 (B) を形状制御活性化剤 (A) に担持させる際には、不活性溶媒中、遷移金属化合物 (B) を形状制御活性化剤 (A) を所定時間攪拌混合後、濾取することによって得ることができるが、この際に加熱操作を行っても良い。不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族飽和炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物を例示できる。加熱する場合の温度は、通常200℃まで、好ましくは150℃までである。攪拌混合時間は、温度にもよるが通常、30秒～24時間、好ましくは10分～10時間である。濾取は通常の有機製造化学で用いられている濾過方法を採用することができる。濾取後のケーキ成分は、必要に応じて前記で例示した芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素で洗浄してもよい。なお、このようにして得られた担持物においても、本発明の形状制御活性化剤の特徴である、マグネシウム原子とアルミニウム原子のモル比 (Mg/Al) やアルコキシ基とアルミニウム原子のモル比 (アルコキシ基/Al) は維持される。

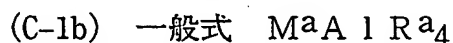
## 【0055】

本発明において、必要に応じて用いられる(C) 特定の有機金属化合物（以下の説明では「有機金属化合物」と略称する場合がある。）として、具体的には下記のような周期律表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物を任意に用いることができる。

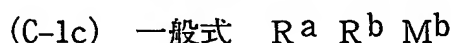


（式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを例示することができる。

## 【0056】



（式中、 $M^a$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。）で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $Li Al (C_2H_5)_4$ 、 $Li Al (C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。



（式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^b$  はMg、ZnまたはCdである。）で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

上記した特定の有機金属化合物(C)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましく、とりわけ前記(C-1a)の有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(C-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

## 【0057】

本発明のポイントの一つは、本発明の形状制御活性化剤を使用することによって、従来使用されてきた有機アルミニウムオキシ化合物や有機ホウ素化合物を遷移金属化合物と併用しなくてもよい点にある。従って、オレフィン重合触媒中の任意構成成分は、(C-1a)、(C-1b)、(C-1c)から選ばれる少なくとも1種の化合物で十分であるが、オレフィン重合活性を更に向上させるために本発明のオレフィン重合用触媒中に、(C)有機金属化合物として以下に示すような有機金属化合物、(C-2)や(C-3)が含まれていてもよい。

#### (C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

#### 【0058】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

- (1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。
- (2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。
- (3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

#### 【0059】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させ



てもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0060】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0061】

(C-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明に係る遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物(C-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このようなイオン化イオン性化合物(C-3)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0062】

なお、本発明のオレフィン重合用触媒は、上記の(A)形状制御活性化剤、(B)遷移金属化合物、(C)特定の有機金属化合物に加えて、更にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>等の無機担体や粒径が10～300μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状有機

ポリマーであるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン等の有機担体を併用することもできる。

#### 【0063】

本発明では、前記成分（A）、成分（B）、所望により用いられる成分（C）の存在下でエチレン、プロピレン等のオレフィンが予備重合された予備重合体をオレフィン重合用触媒として用いることもできる。

#### 【0064】

#### オレフィンの重合方法及びこの方法によって得られるポリオレフィン

本発明のポリオレフィンは、前記のオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを高活性でもって単独重合または共重合させることによって得られる、嵩密度が $0.20(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上であるポリオレフィンである。

#### 【0065】

本発明において、重合反応に供されるオレフィンは、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンである。 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数が3～20、好ましくは3～10の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどである。また本発明の重合方法においては、炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 tert-ブチル、アク

リル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエン；芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

#### 【0066】

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

本発明では、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法、あるいは気相重合法のいずれにおいても実施できる。溶液重合または懸濁重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

#### 【0067】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際し

て、成分 (B) は、反応容積 1 リットル当り、通常  $10^{-8} \sim 10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  モルになるような量で用いられる。

成分 (A) はマグネシウム原子として、成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) に対するモル比  $[Mg/M]$  が、通常  $1.0 \sim 1000$ 、好ましくは  $10 \sim 800$  となるような量で用いられる。成分 (C) は、成分 (C) 中の金属原子 ( $M'$ ) と、成分 (B) 中の全遷移金属 (M) とのモル比  $[M'/M]$  が、通常  $5 \sim 500$ 、好ましくは  $100 \sim 3000$  となるような量で用いられる。

#### 【0068】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常  $-50 \sim +200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 170^\circ\text{C}$  の範囲である。重合圧力は、通常常圧  $\sim 10\text{MPa}$  ゲージ圧、好ましくは常圧  $\sim 5\text{MPa}$  ゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素、有機シラン化合物または他の公知の分子量調節剤を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分 (B) の量により調節することもできる。

#### 【0069】

以上述べた本発明の重合方法によって得られるポリマーは、嵩密度が  $0.20 (\text{g}/\text{ml})$  以上、好ましくは  $0.22 (\text{g}/\text{ml})$  以上であるという特徴を持つ。また、GPC で測定される分子量分布が、通常  $2 \sim 10$ 、好ましくは、 $2 \sim 8$  という特徴を持ち、様々な用途に用いることができる。

#### 【0070】

次に、本発明に係る主な分析法、並びにオレフィンの重合によって得られる重合体の物性・性状を測定する方法について述べる。

##### 〔形状制御活性化剤中の組成分析〕

形状制御活性化剤中の金属含有量はプラズマ発光質量分析法により求めた。ハロゲン含量は電位差滴定法を用い、アルコキシ基含量はガスクロマトグラフにより測定した。

## 〔形状制御活性化剤の平均粒径〕

平均粒径の測定は数平均として、光透過式沈降法により、既知のStokesの式（数1）を適用して求めた。装置は、自動粒度分布測定装置（CAPA-300型、堀場社製）を用いた。また、分散剤にはデカリンとトリオレインとの混合液（デカリン／トリオレイン＝1／4（重量比））を用いた。

## 【0071】

## 【数1】

$$D = \left[ \frac{18 \eta_0 \ln (X_2 / X_1)}{(\rho - \rho_0) \omega^2 t} \right]^{1/2}$$

D : 触媒粒径 (cm)

$\eta_0$  : 分散媒粘性係数 (poise)

$\rho$  : 試料密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_0$  : 分散媒密度 (g/cm<sup>3</sup>)

t : 沈降時間 (sec.)

$X_1$  : 回転中心より沈降面までの距離 (cm)

$X_2$  : 回転中心より測定面までの距離 (cm)

$\omega$  : 回転角速度 (rad/sec.)

## 【0072】

## 〔形状制御活性化剤の微結晶サイズ〕

微結晶サイズの測定は、X線回折装置（理学電機社製RU-300）により、塩化マグネシウムの（110）面の半価幅（FWHM）を測定し、かつ既知のScherrerの式（式中、0.9は定数Kに帰着する）を適用することによって求めた。微結晶サイズの測定に用いた試料はすべて窒素雰囲気下で取り扱った。なお、Scherrerの式を用いた微結晶サイズの測定方法は、「カリティX線回折要論（松村源太郎訳）アグネ社刊」に詳しい。

## 【0073】

## 〔ポリマーの重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）〕

ウォーターズ（Waters）モデル「Alliance GPC 2000」ゲル浸透クロマトグラフ（高温サイズ排除クロマトグラフ）により得られる分子量分布曲線から計算し

た。なお操作条件は、下記の通りである：

移動相：o-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）

移動相流速：1 ml/min.

カラム：2本の「TSK-GEL」（登録商標）モデル「GMH6-H  
T」カラムと、2本の「TSK-GEL」（登録商標）モデル「  
GMH6-HTL」カラム

温度：140℃

試料濃度：30 mg/20 ml（0.15%（w/v））

注入容量：500 μリットル

検出法：クロマトグラフと一体の屈折計により検出

【0074】

〔ポリマーの極限粘度（ $[\eta]$ ）〕

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち造粒ペレット約20 mgをデカリン15 mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5 ml追加して希釈後、同様にし、比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度（C）を0に外挿した時の $\eta_{sp}/C$ の値を極限粘度として求める。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

〔メルトフローレート（MFR<sub>21.6</sub>）〕

ASTM D-1238の標準法により、190℃、2.16 kg荷重下で測定された数値である。

〔ポリマーの嵩密度〕

JIS K-6721に準拠し、内容積100 mlの容器中の試料重量より求めた。

【0075】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、合成例で得られた化合物の構造は、270 MHz  $^1\text{H-NMR}$ （日本電子GSH-270）、FD-質量分析（日本電子SX-102A）等を用いて決定した。

## 【0076】

## 〔実施例1〕

成分(B1)の調製

無水塩化マグネシウム 95.2 g (1.0モル)、デカン 442 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 390.6 g (3.0モル) を 130℃ で 2 時間 反応を行い均一溶液(成分(B1))を得た。

## 【0077】

成分(B1-1)の調製

十分に窒素置換した内容積 200 ml のフラスコに、成分(B1) 25 ml (マグネシウム原子換算で 25 ミリモル)、および精製デカン 100 ml を装入し、攪拌下、液温を 15℃ に保持しながら、精製デカンで希釈したトリエチルアルミニウム 26 ミリモルを、3.0 分間にわたって滴下装入した。その後、液温を 2 時間かけて 80℃ に昇温し、1 時間反応させた。次いで、80℃ を保持しながら、再び、精製デカン希釈のトリエチルアルミニウム 49 ミリモルを、30 分間にわたって滴下装入し、その後さらに 1 時間加熱反応した。反応終了後、濾過にて固体部を採取し、トルエンにて充分洗浄し、100 ml のトルエンを加えて成分(B1-1)のトルエンスラリーとした(成分(B1-1))。得られた成分(B1-1)の平均粒径は 20  $\mu\text{m}$  であった。

また、以上の操作によって調製した成分(B1-1)の一部を乾燥し、組成を調べたところ、マグネシウムが 17.0 重量% であり、アルミニウムが 2.9 重量% であり、2-エチルヘキソキシ基が 26.4 重量% であり、塩素が 49.0 重量% であり、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は、6.5、2-エチルヘキソキシ基とアルミニウムのモル比(2-エチルヘキソキシ基/Al)は、1.9 であった。

## 【0078】

成分(B1-1-A2-172)の調製

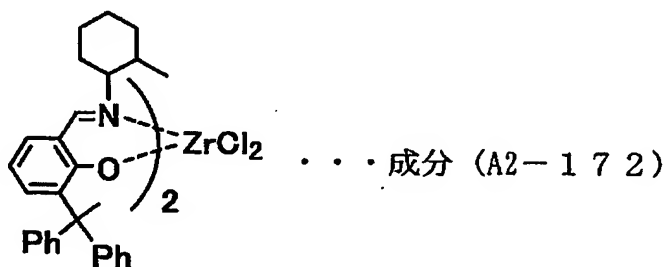
十分に窒素置換した内容積 200 ml のフラスコに、成分(B1-1)をマグネシウム原子換算で 10 ミリモル、および精製トルエン 100 ml を装入し、攪拌下、室温に保持しながら、下記成分(A2-172)のトルエン溶液(0.0

0.1 mmol/ml) 50 ml を 20 分にわたって滴下装入した。1 時間攪拌した後、濾過にて固体部を採取し、トルエンにて充分洗浄し、精製デカン 100 ml を加えて成分 (B1-1-A2-172) のデカンスラリーとした。

また、以上の操作によって調製した成分 (B1-1-A2-172) の一部を乾燥し、組成を調べたところ、マグネシウムが 17.0 重量%であり、アルミニウムが 2.8 重量%であり、2-エチルヘキソキシ基が 25.1 重量%であり、塩素が 51.0 重量%であり、ジルコニウムが 0.28 重量%であり、マグネシウムとアルミニウムのモル比 (Mg/Al) は、6.7、2-エチルヘキソキシ基とアルミニウムのモル比 (2-エチルヘキソキシ基/Al) は、1.9、マグネシウムとジルコニウムのモル比 (Mg/Zr) は、228 であった。

【0079】

【化5】



【0080】

## 重合

充分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製ヘプタン 500 ml を入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、75℃に昇温し、エチレン雰囲気にて、トリエチルアルミニウム 0.5 ミリモル、上記で調製した成分 (B1-1-A2-172) (ジルコニウム原子換算で 0.0004 ミリモル) をこの順に装入した。エチレン圧を 0.78 MPa・G とし、60 分間重合を行った。重合中は、80℃、エチレン圧 0.78 MPa・G を保持した。重合終了後、反応生成物を大量のヘキサンで洗浄し、ガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥させてポリエチレン 66.9 g を得た。

重合活性は 167.2 kg/mmole-Zr・hr、成分 (B1-1-A2-172) 1 g



あたりの重合活性は、 $5.1 \text{ kg/g-cat}\cdot\text{hr}$ であり、このポリエチレンの $[\eta]$ は $16.3 \text{ dl/g}$ 、嵩密度は、 $0.24 \text{ g/ml}$ であった。またGPC測定より測定したこのポリエチレンの $M_w$ は $1.9 \times 10^6$ であり、 $M_w/M_n$ 比は4.1であった。

# 【0081】

## 〔実施例2〕

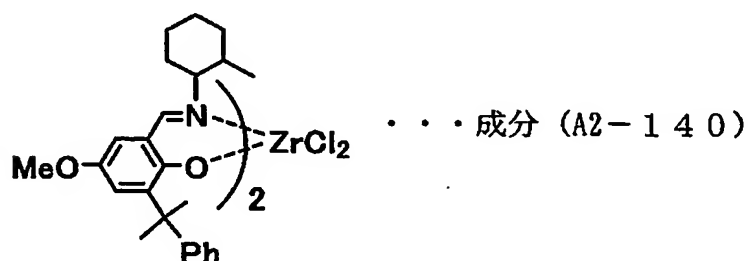
### 成分 (B1-1-A2-140) の調製

実施例1〔成分 (B1-1-A2-172) の調製〕において、成分 (A2-172) の代わりに、下記成分 (A2-140) を用いた以外は実施例1と同様にして成分 (B1-1-A2-140) を調製した。

また、以上の操作によって調製した成分 (B1-1-A2-140) の一部を乾燥し、組成を調べたところ、マグネシウムが16.0重量%であり、アルミニウムが2.7重量%であり、2-エチルヘキソキシ基が24.0重量%であり、塩素が48.0重量%であり、ジルコニウムが0.30重量%であり、マグネシウムとアルミニウムのモル比 ( $Mg/Al$ ) は、6.3、2-エチルヘキソキシ基とアルミニウムのモル比 (2-エチルヘキソキシ基/ $Al$ ) は、1.8、マグネシウムとジルコニウムのモル比 ( $Mg/Zr$ ) は、200であった。

# 【0082】

## 【化6】



# 【0083】

## 重合

十分に窒素置換した内容積1リットルのSUS製オートクレーブに精製ヘプタン500mlを入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、75℃に昇温し、エチレン雰囲気にて、トリエチルアルミニウム

0.5ミリモル、上記で調製した成分(B1-1-A2-140)(ジルコニウム原子換算で0.0004ミリモル)をこの順に装入した。エチレン圧を0.78MPa・Gとし、60分間重合を行った。重合中は、80℃、エチレン圧0.78MPa・Gを保持した。重合終了後、反応生成物を大量のヘキサンで洗浄し、ガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを10時間、真空乾燥させてポリエチレン50.9gを得た。

重合活性は127.3kg/mmol-Zr・hr、成分(B1-1-A2-140)1gあたりの重合活性は、4.2kg/g-cat・hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は18.3dl/g、嵩密度は、0.33g/mlであった。またGPC測定より測定したこのポリエチレンの $M_w$ は $2.4 \times 10^6$ であり、 $M_w/M_n$ 比は5.9であった。

#### 【0084】

##### 〔実施例3〕

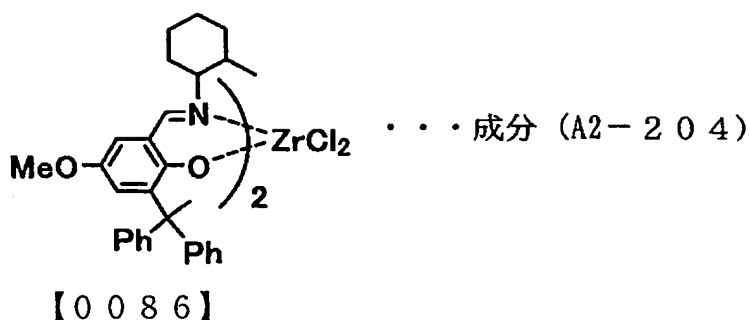
##### 成分(B1-1-A2-204)の調製

実施例1〔成分(B1-1-A2-172)の調製〕において、成分(A2-172)の代わりに、下記成分(A2-204)を用いた以外は実施例1と同様にし、成分(B1-1-A2-204)を調製した。

また、以上の操作によって調製した成分(B1-1-A2-204)の一部を乾燥し、組成を調べたところ、マグネシウムが17.0重量%であり、アルミニウムが2.7重量%であり、2-エチルヘキソキシ基が24.0重量%であり、塩素が50.0重量%であり、ジルコニウムが0.31重量%であり、マグネシウムとアルミニウムのモル比( $Mg/Al$ )は、7.0、2-エチルヘキソキシ基とアルミニウムのモル比(2-エチルヘキソキシ基/ $Al$ )は、1.8、マグネシウムとジルコニウムのモル比( $Mg/Zr$ )は、206であった。

#### 【0085】

## 【化7】

重合

十分に窒素置換した内容積1リットルのSUS製オートクレーブに精製ヘプタン 500mlを入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、75℃に昇温し、エチレン雰囲気にて、トリエチルアルミニウム 0.5ミリモル、上記で調製した成分 (B1-1-A2-204) (ジルコニウム原子換算で0.0004ミリモル) をこの順に装入した。エチレン圧を0.78MPa・Gとし、60分間重合を行った。重合中は、80℃、エチレン圧0.78MPa・Gを保持した。重合終了後、反応生成物を大量のヘキサンで洗浄し、ガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを10時間、真空乾燥させてポリエチレン 40.3gを得た。

重合活性は100.8kg/mmol-Zr・hr、成分 (B1-1-A2-204) 1gあたりの重合活性は、3.4kg/g-cat・hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は18.1dl/g、嵩密度は、0.28g/mlであった。またGPC測定より測定したこのポリエチレンの $M_w$ は $2.2 \times 10^6$ であり、 $M_w/M_n$ 比は7.1であった。

## 【0087】

## 〔実施例4〕

成分 (B1-1-A2-126) の調製

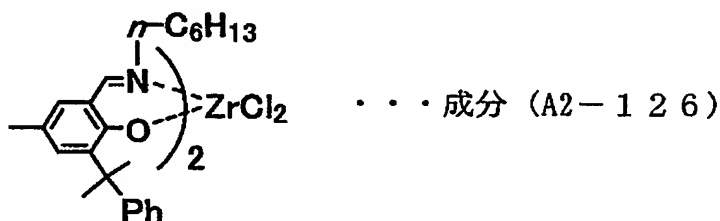
実施例1 [成分 (B1-1-A2-126) の調製] において、成分 (A2-172) の代わりに、下記成分 (A2-126) を用いた以外は実施例1と同様にして成分 (B1-1-A2-126) を調製した。

また、以上の操作によって調製した成分 (B1-1-A2-126) の一部を乾燥

し、組成を調べたところ、マグネシウムが17.0重量%であり、アルミニウムが2.8重量%であり、2-エチルヘキソキシ基が25.8重量%であり、塩素が51.0重量%であり、ジルコニウムが0.31重量%であり、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は、6.7、2-エチルヘキソキシ基とアルミニウムのモル比(2-エチルヘキソキシ基/Al)は、1.9、マグネシウムとジルコニウムのモル比(Mg/Zr)は、206であった。

【0088】

【化8】



【0089】

#### 重合

十分に窒素置換した内容積1リットルのSUS製オートクレーブに精製ヘプタン500mlを入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、75℃に昇温し、エチレン雰囲気にて、トリエチルアルミニウム0.5ミリモル、上記で調製した成分(B1-1-A2-126)(ジルコニウム原子換算で0.001ミリモル)をこの順に装入した。エチレン圧を0.78MPa・Gとし、60分間重合を行った。重合中は、80℃、エチレン圧0.78MPa・Gを保持した。重合終了後、反応生成物を大量のヘキサンで洗浄し、ガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを10時間、真空乾燥させてポリエチレン20.5gを得た。

重合活性は20.5kg/mmol-Zr・hr、成分(B1-1-A2-126)1gあたりの重合活性は、0.7kg/g-cat・hrであり、このポリエチレンの $[\eta]$ は0.5dl/g、嵩密度は、0.20g/mlであった。またGPC測定より測定したこのポリエチレンの $M_w$ は $1.1 \times 10^4$ であり、 $M_w/M_n$ 比は3.0であった。

## 【0090】

## 〔実施例5〕

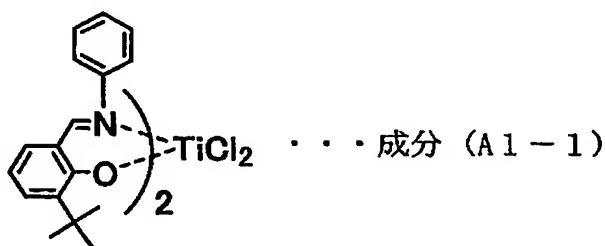
成分 (B1-1-A1-1) の調製

十分に窒素置換した内容積200mlのフラスコに、マグネシウム原子換算で成分(B1-1)を10ミリモル、および精製トルエン40mlを装入し、攪拌下、室温に保持しながら、下記成分(A1-1)のトルエン溶液(0.0014mmol/ml)143mlを20分にわたって滴下装入した。1時間攪拌した後、濾過にて固体部を採取し、トルエンにて充分洗浄し、精製デカン100mlを加えて成分(B1-1-A1-1)のデカンスラリーした。

また、以上の操作によって調製した成分(B1-1-A1-1)の一部を乾燥し、組成を調べたところ、マグネシウムが16.0重量%であり、アルミニウムが2.5重量%であり、2-エチルヘキソキシ基が24.4重量%であり、塩素が48.0重量%であり、チタンが0.40重量%であり、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は、7.1、2-エチルヘキソキシ基とアルミニウムのモル比(2-エチルヘキソキシ基/Al)は、2.0、マグネシウムとチタンのモル比(Mg/Ti)は、78.8であった。

## 【0091】

## 【化9】



## 【0092】

重合

十分に窒素置換した内容積1リットルのSUS製オートクレーブに精製ヘプタン500mlを入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、70℃に昇温し、エチレン雰囲気にて、トリエチルアルミニウム0.2ミリモル、上記で調製した成分(B1-1-A1-1) (チタン原子換算

で 0.002 ミリモル) をこの順に装入した。エチレン圧を 0.78 MPa・G とし、30 分間重合を行った。重合中は、75℃、エチレン圧 0.78 MPa・G を保持した。重合終了後、反応生成物を大量のヘキサンで洗浄し、ガラスフィルターで濾取した。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥させてポリエチレン 33.5 g を得た。

重合活性は 33.5 kg/mmole-Zr・hr、成分 (B1-1-A1-1) 1 g あたりの重合活性は、2.8 kg/g-cat・hr であり、このポリエチレンの  $[\eta]$  は、14.8 dl/g、嵩密度は、0.30 g/ml であった。また GPC 測定より測定したこのポリエチレンの  $M_w$  は  $1.2 \times 10^6$  であり、 $M_w/M_n$  比は 6.6 であった。

#### 【0093】

##### 〔比較例 1〕

##### 成分 (B1-2) の調製

十分に窒素置換した内容積 200 ml のフラスコに、成分 (B1) 25 ml (マグネシウム原子換算で 25 ミリモル)、および精製デカン 100 ml を装入し、攪拌下、液温を 15℃ に保持しながら、精製デカンで希釈したトリエチルアルミニウム 26 ミリモルを、30 分間にわたって滴下装入した。その後、液温を 2 時間かけて 80℃ に昇温し、1 時間反応させた。反応終了後、濾過にて固体部を採取し、トルエンにて充分洗浄し、100 ml のトルエンを加えて成分 (B1-2) のトルエンスラリーとした。(成分 (B1-2))

また、以上の操作によって調製した成分 (成分 (B1-2)) の一部を乾燥し、組成を調べたところ、マグネシウムが 6.5 重量% であり、アルミニウムが 3.5 重量% であり、2-エチルヘキソキシ基が 78.0 重量% であり、塩素が 18.0 重量% であり、マグネシウムとアルミニウムのモル比 ( $Mg/Al$ ) は、2.0、2-エチルヘキソキシ基とアルミニウムのモル比 (2-エチルヘキソキシ基/ $Al$ ) は、4.6 であった。

#### 【0094】

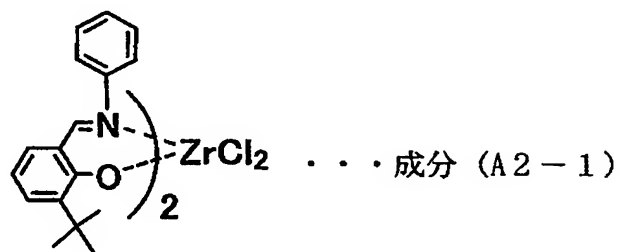
##### 成分 (B1-2-A2-1) の調製

十分に窒素置換した内容積 200 ml のフラスコに、成分 (B1-2) をマグ

ネシウム原子換算で10ミリモル、および精製トルエン 100ml を装入し、攪拌下、室温に保持しながら、下記成分(A2-1)のトルエン溶液(0.001mmol/ml) 50ml を20分にわたって滴下装入した。1時間攪拌した後、濾過にて固体部を採取した(成分(B1-1-A2-1))。上記の操作によって調製した成分(B1-1-A2-1)の一部を乾燥し、組成を調べたところ、成分(A2-1)は0.004重量%とほとんど含まれていなかった。

【0095】

【化10】



【0096】

【発明の効果】

本発明によると、高価な有機アルミニウムオキシ化合物や有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなくても、粉体性状に優れ、分子量分布の狭いオレフィン重合体を極めて高い重合活性で得ることが出来るため、工業的に有用である。

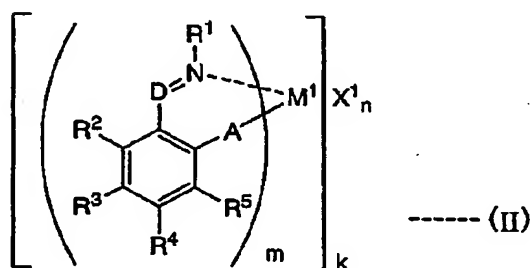
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高価な有機アルミニウムオキシ化合物や有機ホウ素化合物と組み合わせて用いなくても高いオレフィン重合活性を示し、かつ長時間の重合においても高い活性を持続することが可能な重合触媒およびこのような触媒を用いる粉体性状に優れたオレフィン重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 マグネシウム原子、アルミニウム原子および炭素数 1～20 のアルコキシ基を共に含有し、炭化水素溶媒に不溶であり、平均粒径が 1～80  $\mu\text{m}$  の形状制御活性化剤及び該形状制御活性化剤と周期律表第 3～11 族遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒。周期律表第 3～11 族遷移金属化合物として、例えば下記一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。

【化 1】



M' は周期表第 3～11 族から選ばれる遷移金属原子を示し、k は 1～6 の整数を示し、m は、1～6 の整数を示し、A は酸素原子等を示し、D は炭素原子等を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基等を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、m が 2 以上の場合には、R<sup>1</sup> 同士、R<sup>2</sup> 同士、R<sup>3</sup> 同士、R<sup>4</sup> 同士、R<sup>5</sup> 同士、R<sup>6</sup> 同士、R<sup>7</sup> 同士は互いに同一でも異なってもよい。n は、M' の価数を満たす数であり、X' は、水素原子、ハロゲン原子等を示し、n が 2 以上の場合には、X' で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X' で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 0 8 3 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

氏 名

三井化学株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社